

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-234039

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl. C08L 65/00
C08G 61/06
C08J 5/00
C08L 45/00
// B29C 45/00
B29K 45:00

(21)Application number : 2000-045733

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.2000

(72)Inventor : MIYAZAKI KOJI
MIURA TAKAHIRO

(54) MOLDED PRODUCT AND A METHOD OF PRODUCING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molded product of polynorbornene with excellent flame retardancy without using halogen-containing flame-retardant.

SOLUTION: This molded product comprises a polynorbornene resin including at least one selected from combinations of phosphorus atom-containing flame-retardants with nitrogen atom-containing flame-retardants and flame-retardants including phosphorus atoms and nitrogen atoms in the molecule. In a preferred embodiment, the content of the phosphorus atom is 1-20 wt.% based on the molded product, the nitrogen atom is 1-20 wt.% wherein the total amount of the phosphorus atom and the nitrogen atom is 5-30 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-234039
(P2001-234039A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 F 0 7 1
C 0 8 G 61/06		C 0 8 G 61/06	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C F J	C 0 8 J 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 45/00		C 0 8 L 45/00	4 J 0 3 2
// B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-45733 (P2000-45733)

(22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 宮崎 光司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 三浦 高裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン含有難燃剤を用いなくとも優れた難燃性を付与し得るポリノルボルネン系樹脂からなる成形体を提供する。

【解決手段】 燐原子含有難燃剤および窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも1つを含有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体である。前記成形体に対して、燐原子含有量が1～20重量%、窒素原子含有量が1～20重量%、かつこれら燐原子および窒素原子の合計含有量が5～30重量%であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燐原子含有難燃剤および窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも 1 つを含有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体。

【請求項 2】 前記成形体に対して、燐原子含有量が 1 ～ 2 0 重量%、窒素原子含有量が 1 ～ 2 0 重量%、かつこれら燐原子および窒素原子の合計含有量が 5 ～ 3 0 重量%である請求項 1 記載の成形体。

【請求項 3】 燐原子含有難燃剤および窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも 1 つを、ノルボルネン系モノマーに溶解または分散させた後、メタセシス触媒の存在下で塊状重合させることを特徴とする成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた難燃性を有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られるポリノルボルネン系樹脂は、機械的特性、耐衝撃特性、耐候性などに優れるため、幅広い分野の成形品について実用化が進められている。このようなポリノルボルネン系樹脂は、可燃性であり、成形品の使用目的によっては難燃性が要求されるため、難燃剤を添加したモノマーを重合させることにより難燃性を付与する技術が幾つか提案されている。

【0 0 0 3】たとえば、特開平 7 - 2 2 7 8 6 3 号公報では、デカブロモジフェニルエーテルや塩素化パラフィンなどに代表されるハロゲン含有難燃剤、およびハロゲン含有難燃剤が加熱された時に発生するハロゲン化水素を捕捉するハロゲン活性種補足剤を含有するノルボルネン系樹脂成形品が開示してある。

【0 0 0 4】また、特開平 8 - 4 1 1 7 7 号公報では、アンチモン、アルミニウム、ジルコニウムおよびケイ素から選ばれる金属の酸化物の少なくとも 1 種を分散させ、かつ難燃剤としてハロゲン化ポリスチレンを溶解させた状態でメタセシス重合した難燃性架橋重合体組成物が開示してある。

【0 0 0 5】さらに、特開平 1 1 - 4 9 8 6 8 号公報では、臭素化ポリスチレン、酸化アンチモンおよび水酸化アルミニウムが添加されている難燃性ポリノルボルネン系樹脂成形体が開示してある。

【0 0 0 6】これらの公報で開示されている難燃化技術は、いずれも耐炎性試験規格 (UL 9 4) の V 0 レベルを達成する優れた難燃性を有している。

【0 0 0 7】これに対し、ハロゲン含有難燃剤を用いずに別種の難燃剤を用いるポリノルボルネン系樹脂の難燃

化技術も報告されている。たとえば、特開平 9 - 2 2 1 5 5 1 号公報では、ガラス長繊維と赤燐 (難燃剤) の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる難燃性ガラス繊維強化ポリノルボルネン系樹脂成形品が開示してある。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平 9 - 2 2 1 5 5 1 号公報記載の成形品では、耐炎性試験規格 (UL 9 4) の V 0 レベルを達成するほどの十分に高い難燃性は得られていない。

【0 0 0 9】本発明の目的は、ハロゲン含有難燃剤を用いなくとも優れた難燃性を付与し得るポリノルボルネン系樹脂からなる成形体を提供することにある。また、本発明の目的は、重合活性や樹脂物性を低下させることなく、優れた難燃性を有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体を製造できる成形体の製造方法を提供することである。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の難燃剤を含有させることにより、火災発生時などの状況下においても十分な難燃性を有し、しかも十分に高い強度その他の物性を有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体が見出され、本発明を完成させるに至った。

【0 0 1 1】すなわち、本発明に係る成形体は、燐原子含有難燃剤および窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも 1 つを含有する、ポリノルボルネン系樹脂からなることを特徴とする。

【0 0 1 2】また、本発明に係る成形体の製造方法は、燐原子含有難燃剤および窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも 1 つを、ノルボルネン系モノマーに溶解または分散させた後、メタセシス触媒の存在下で塊状重合させることを特徴とする。

【0 0 1 3】好ましくは、前記成形体あるいは製造される前記成形体に対して、燐原子含有量が 1 ～ 2 0 重量%、窒素原子含有量が 1 ～ 2 0 重量%、かつこれら燐原子および窒素原子の合計含有量が 5 ～ 3 0 重量%である。

【0 0 1 4】

【作用】本発明に係る成形体では、特定の難燃剤を含むことにより、極めて優れた難燃性が付与される。より具体的には、本発明に係る成形体では、UL (Underwriters Laboratory) 9 4 による耐炎性試験において、V 0 以上の、すなわち V 0 レベルをクリアできる極めて優れた難燃性が付与される。

【0 0 1 5】本発明に係る成形体の製造方法では、特定の難燃剤をノルボルネン系モノマーに溶解または分散さ

せた後、メタセシス触媒の存在下で塊状重合させる。このため、重合活性や樹脂物性を低下させることなく、極めて優れた難燃性を有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体を製造できる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に係る成形体は、特定の難燃剤を含有するポリノルボルネン系樹脂から構成される。このような本発明に係る成形体は、金型内部に形成されたキャビティ内に、反応原液を注入して反応射出成形(RIM)を行うことにより製造される。反応射出成形は、メタセシス触媒および難燃剤の存在下に、ノルボルネン系モノマーを金型のキャビティ内で塊状重合させるものである。

【0017】本実施形態では、難燃剤、ノルボルネン系モノマーおよびメタセシス触媒を含む反応原液を用いる。また、必要に応じて活性剤を用いてもよい。

【0018】難燃剤

本発明に用いられる難燃剤には、(1) 燐原子含有難燃剤および窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに

(2) 燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤の少なくとも1つが含有される。

【0019】燐原子含有難燃剤

本発明で用いられる燐原子含有難燃剤としては、たとえば、赤燐、燐酸エステル類、フォスフィン類などが挙げられるが、好ましくは赤燐である。これらはそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0020】本発明で使用可能な赤燐は、球体状粒子および/またはその結合体からなる粉末状の粒子である。

【0021】本発明で使用される赤燐の平均粒径は、通常0.5μm以上、好ましくは1μm以上であって、通常50μm以下、好ましくは30μm以下である。平均粒径を0.5μm以上とすることにより、配合液の粘度上昇が防止され、型内で良好な流動状態を確保できる。平均粒径を50μm以下とすることにより、配合液中での沈降を防止でき、しかもRIM機のストレーナーや吐出孔に赤燐粒子が引っかかって目詰まりを起こすおそれは少なく、配合液の流れを円滑に保つことができる。

【0022】本発明で使用される赤燐には、粒径100μm以上、好ましくは80μm以上の粒子を、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下で含有させる。粒径の大きなものが多いと、成形品内部での赤燐の分散状態が不均一となるのみならず、モノマーや触媒の分散状態も不均一となり、成形品の部位による機械的特性および燃焼性にばらつきが生じやすいからである。

【0023】本発明で使用される赤燐は、樹脂成形品の強度を向上させる観点からは、シランカップリング剤で処理されていることが好ましい。

【0024】本発明で使用される赤燐は、安全性や取扱

い容易性の観点からは、フェノール樹脂などの樹脂によってマイクロカプセル化されていることが好ましい。赤燐粒子は、通常、自然発火温度が250~260℃と低く、打撃発火性も高く不安定な物質であり、また、加水分解によるホスフィンのような有害ガスの発生および燐酸の生成による電気的特性の低下という問題を生じる場合があるからである。

【0025】本発明で使用可能な燐酸エステル類としては、C-O-P=O結合を有する化合物であればよく、たとえば、トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、クレジルビス(ジ2,6キシレニル)フォスフェート、ジ2-エチルヘキシルフォスフェート、ジエチルフォスファイト、レゾルシノールビス(ジフェニル)フォスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)フォスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)フォスフェート、レゾルシノールビス(ジ2,6キシレニル)フォスフェート、メチルアシッドフォスフェート、エチルアシッドフォスフェート、プロピルアシッドフォスフェート、イソプロピルアシッドフォスフェート、ブチルアシッドフォスフェート、ラウリルアシッドフォスフェート、ステアリルアシッドフォスフェートなどが挙げられるが、好ましくは、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)フォスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)フォスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)フォスフェートなどの比較的分子量の大きい3級燐酸エステルである。これら燐酸エステル類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0026】本発明で使用可能なフォスフィン類としては、P-C結合を有する化合物であればよく、たとえば、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルフォスフィンオキシド、トリヒドロキシプロピルフォスフィンオキシドなどが挙げられるが、好ましくはトリフェニルフォスフィンオキシドである。これらフォスフィン類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0027】燐原子含有難燃剤中の燐原子の重量割合は、特に限定されないが、好ましくは10~95重量%である。燐原子の含有量が過度に少ない場合には、難燃剤添加量が過度に多くなり、成形性や成形品の物性に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0028】窒素原子含有難燃剤

本発明で用いられる窒素原子含有難燃剤としては、たとえば、メラミン誘導体類、グアニジン類、硝酸塩類、イソシアヌル酸などが挙げられるが、好ましくはメラミン

誘導体類である。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0029】本発明で使用可能なメラミン誘導体類としては、たとえば、メラミン、メラミン樹脂、メラム、メレム、メラミンシアヌレート、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、硫酸メラミン、硫酸グアニルメラミン、硫酸メラム、硫酸メレムなどが挙げられるが、好ましくは硫酸メラミンである。これらメラミン誘導体類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0030】本発明で使用可能なグアニジン類としては、たとえば、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、硝酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジンなどが挙げられるが、好ましくは硝酸グアニジンである。これらグアニジン類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0031】本発明で使用可能な硝酸塩類としては、たとえば、硝酸アルミニウム、硝酸鉄、硝酸亜鉛、硝酸銅などが挙げられる。これら硝酸塩類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0032】窒素原子含有難燃剤中の窒素原子の重量割合は、特に限定されないが、好ましくは5～80重量%である。

【0033】燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤

本発明で用いられる燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤としては、たとえば、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、ポリ燐酸メラミン、燐酸グアニジン、フォスファゼン類などが挙げられるが、好ましくはポリ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸メラミンである。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】本発明で使用可能なフォスファゼン類としては、たとえば、プロボキシフォスファゼン、フェノキシフォスファゼン、アミノフォスファゼン、ジプロボキシフォスファゼン、ポリフォスファゼンなどが挙げられる。これらフォスファゼン類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0035】燐原子および窒素原子を分子中に含有する難燃剤中の燐原子の重量割合は、特に限定されないが、好ましくは5～50重量%であり、窒素原子の重量割合も特に限定されないが、好ましくは5～50重量%である。

【0036】使用量

これら難燃剤の使用量は、目的とする難燃性の程度にもよるが、製造される成形体に対して、燐原子が好ましくは1～20重量%、より好ましくは2～10重量%、窒素原子が好ましくは1～20重量%、より好ましくは2

～10重量%、かつこれら燐原子および窒素原子の合計が好ましくは5～30重量%、より好ましくは8～20重量%程度含有される量とする。成形体に対して、燐原子の含有率を1重量%以上とし、窒素原子の含有率を1重量%以上とし、しかもこれら燐原子および窒素原子の合計の含有率を5重量%以上とすることにより、十分な難燃性が得られる。また、成形体に対して、燐原子の含有率を20重量%以下とし、窒素原子の含有率を20重量%以下とし、しかもこれら燐原子および窒素原子の合計の含有率を30重量%以下とすることにより、コスト高になることを抑え、しかも重合活性の阻害や樹脂物性の低下を効果的に防止できる。

【0037】その他の難燃剤

なお、本発明では、上述した難燃剤などの他に、その他の難燃剤を含有させてもよい。その他の難燃剤としては、たとえば、金属系難燃剤（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、タルクなど）およびシリコーン樹脂系などの他種の難燃剤が挙げられる。中でも、難燃性を一層向上させるとの観点からは、さらに水酸化アルミニウムを併用することが効果的である。その他の難燃剤を含有させる場合の含有量は、特に限定されず、適宜選択すればよい。

【0038】ノルボルネン系モノマー

本発明で使用可能なノルボルネン系モノマーとしては、ノルボルネン環を有するものであればよく、その具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体、ジシクロペンタジエン（シクロペンタジエン二量体）、ジヒドロジシクロペンタジエンなどの三環体、テトラシクロドデセンなどの四環体、シクロペンタジエン三量体などの五環体、シクロペンタジエン四量体などの七環体、およびこれら二環体～七環体のメチル、エチル、プロピルおよびブチルなどのアルキル、ビニルなどのアルケニル、エチリデンなどのアルキリデン、フェニル、トリルおよびナフチルなどのアリールなどの置換体、更には、これら二環体～七環体のエステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン原子などの極性基を有する置換体などが例示される。中でも、入手が容易であり、反応性に優れることから、三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーが好ましく、より好ましくは三環体、四環体、あるいは五環体のノルボルネン系モノマーである。こうしたノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0039】また、生成する開環重合体は熱硬化型とすることが好ましく、そのためには、上記ノルボルネン系モノマーの中でも、シクロペンタジエン三量体等の反応性の二重結合を二個以上有する架橋性モノマーを少なくとも含むものが用いられる。全ノルボルネン系モノマー中の架橋性モノマーの割合は、2～30重量%が好ましい。

【0040】なお、ノルボルネン系モノマーと開環共重

合し得るシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンなどを、モノマーとして用いることもできる。

【0041】メタセシス触媒

本発明で使用可能なメタセシス触媒としては、反応射出成形(RIM)法でノルボルネン系モノマーを開環重合できるものであれば特に限定されず、公知のもので良い。たとえば、六塩化タングステン、またはトリドシアンモニウムモリブデート、もしくはトリ(トリドシアンモニウムモリブデート)などのモリブデン酸有機アンモニウム塩、などのノルボルネン系モノマーの塊状重合用触媒として公知のメタセシス触媒であれば特に制限はないが、モリブデン酸有機アンモニウム塩が好ましい。また、メタセシス触媒として、公知のルテニウムカルベン錯体(WO97/06185、特表平10-508891号公報、特開平11-322953号公報など)を適用することもできる。

【0042】メタセシス触媒の使用量は、反応液全体で使用するモノマー1モルに対し、通常0.01ミリモル以上、好ましくは0.1ミリモル以上、かつ50ミリモル以下、好ましくは20ミリモル以下である。メタセシス触媒の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため型内に十分に充填される前に硬化したり、触媒が析出し易くなり均質に保存することが困難になる。

【0043】メタセシス触媒は、通常、モノマーに溶解して用いるが、得られる成形体の性質を本質的に損なわれない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁させ溶解させた上で、モノマーと混合することにより、析出しにくくしたり、溶解性を高めて用いても良い。

【0044】活性剤

活性剤(共触媒)としては、特開昭58-127728号公報、特開平4-226124号公報、特開昭58-129013号公報、特開平4-145247号公報に開示してあるような公知の活性剤であれば、特に制限はなく、たとえば、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリドなどのアルキルアルミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライドなどの有機アルミ化合物、有機スズ化合物などが挙げられる。なお、メタセシス触媒としてルテニウムカルベン錯体を用いる場合には、活性剤を用いても用いなくてもよい。

【0045】活性剤の使用量は、特に限定されないが、通常、反応原液全体で使用するメタセシス触媒1モルに対して、0.1モル以上、好ましくは1モル以上、かつ100モル以下、好ましくは10モル以下である。活性剤を用いないか、または活性剤の使用量が少なすぎると、重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効

率が悪くなる。また、逆に、使用量が多すぎると、反応が激しすぎるため型内に十分に充填される前に硬化することがある。

【0046】活性剤は、モノマーに溶解して用いるが、得られる成形体の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁させた上で、モノマーと混合することにより、析出しにくくしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0047】活性調節剤

本発明においては、一般に、上記活性剤に活性調節剤を併用する。活性調節剤を併用することによって、反応速度や、反応液の混合から反応開始までの時間、反応活性などを変化させることができる。

【0048】活性調節剤としては、メタセシス触媒を選定する作用を持つ化合物などが用いられ、活性調節剤としては、アルコール類、ハロアルコール類、エステル類、エーテル類、ニトリル類などが例示される。この中で、たとえばアルコール類の具体例としては、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどが挙げられ、ハロアルコール類の具体例としては、1,3-ジクロロ-2-ブタノール、2-クロロエタノール、1-クロロブタノールなどが挙げられる。なお、活性調整剤の添加量は、用いる化合物によって変わり、様ではない。

【0049】その他の任意成分

また、上述した反応原液には、所望により、酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、発泡剤、撓動付与剤、エラストマー、ジシクロペンタジエン系熱重合樹脂およびその水添物など種々の添加剤を配合することができ、得られる成形体の特性を改質することができる。

【0050】特に機械的強度の高い成形体を得る目的で、補強材を金型内に予め充填しておき、次いで重合反応液を金型内に注入し、硬化させることもできる。補強材の充填量は、特に制限はないが、通常、モノマー重量の10重量%以上、好ましくは20~60重量%である。充填量が少なければ、機械的強度の割合が小さい。充填量が多すぎると、均一に充填せずにむらができたり、充填阻害が生じる傾向にある。

【0051】補強材としては、例えば、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、超高分子量ポリエチレン繊維、金属繊維、ポリプロピレン繊維、アルミコーティングガラス繊維、木綿、アクリル繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイド繊維、アルミナ繊維などを挙げることができる。これらの補強材は、長繊維状またはチョップドストランド状のものをマット化したもの、布状に織ったもの、チョップ形状のままのものなど、種々の形状で使用する事ができる。これらの補強材は、その表面をシランカップリング材等のカップリング剤で処理したものが、樹脂との密着性を向上させる上で好ましい。

【0052】酸化防止剤としては、フェノール系、リン系、アミン系など各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤がある。充填剤にはミルドガラス、カーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、雲母、チタン酸カリウム、硫酸カルシウムなどの無機質充填剤がある。エラストマーとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)およびこれらの水素化物などがある。エラストマーの添加量は、反応原液の30℃における粘度が5cps以上、好ましくは50cps以上、かつ1000cps以下、好ましくは500cps以下となるように適宜選択される。こうした添加剤は、通常、予め反応液のいずれか一方または双方に混合しておくか、あるいは金型のキャビティに入れておくことが好ましい。

【0053】反応射出成形方法

本発明では、ノルボルネン系モノマーは、2つ以上の反応原液に分けて用いる。具体的には、メタセシス触媒を含むノルボルネン系モノマーからなる反応原液(B液)と、活性剤を含むノルボルネン系モノマーからなる反応原液(A液)との少なくとも2つの反応原液を用意し、上述した本発明の難燃剤および任意成分を、これらの反応原液の少なくとも1つに含有させる。これらA液とB液とは、それぞれを別のタンクに入れておくことが好ましい。各反応原液はそれぞれ単独ではノルボルネン系モノマーの重合が起こらないが、各反応原液を混合すると塊状重合が起こる。各反応原液に含まれる各成分の和が本発明の塊状重合に必要な成分の量に相当する。

【0054】A液またはB液から成る反応原液の温度は、好ましくは20～80℃、反応原液の粘性は、たとえば30℃において、通常5～3000cps、好ましくは100～1000cps程度である。

【0055】塊状重合を行うに際しては、2またはそれ以上の反応原液をミキシングヘッドなどを用いて瞬間的に混合し、直ちにその混合液を金型のキャビティ内に注入して重合を開始させる。なお、予め金型内に補強材を設置しておき、この状態で前記混合液を金型内に注入して重合させることにより強化ポリマー(成形体)を製造することもできる。

【0056】重合時間は、適宜選択すればよいが、通常、反応液の注入終了後、20秒～20分程度である。本発明では、反応射出成形時の金型温度を、好ましくは10～150℃、より好ましくは20～120℃、さらに好ましくは30～100℃に制御する。なお、金型のキャビティ内に反応原液を注入する前に、金型の内部に温風を流通させ、少なくとも金型のキャビティ内部を所

定温度に加熱した後、温風の流通を停止し、金型のキャビティへ反応原液を流し込み、反応射出成形を行うようにしても良い。特に、金型のキャビティ内部に、反応射出成形体と一体になるインサート部材(たとえば金属部材)を配置した後、金型のキャビティ内部に温風を流通させることが好ましい。前記金型のキャビティ内部に、反応射出成形体と一体になる補強材を配置した後、金型のキャビティ内部に温風を流通させることも好ましい。これらインサート部材または補強材を、予熱することにより、これらと成形体との密着性が向上する。

【0057】温風は、空気を所定温度に加熱したものが安価であるが、窒素ガスなどの不活性ガスを加熱したものであっても良い。金型のキャビティ内に流通させる温風の温度は、特に限定されないが、好ましくは30～120℃、さらに好ましくは40～80℃である。この温度が低すぎると、良好な品質の反応射出成形体が得られず、高すぎると不経済である。また、金型のキャビティ内を流通した温風は、金型のベントロから大気中へ排出しても良いが、特定のベントロから温風供給装置へ戻し、再度加熱して金型のキャビティ内へ循環させても良い。

【0058】本発明において用いられる金型の材質は、特に限定されず、ステンレス、アルミニウム、ニッケル電鍍などの金属に限らず、合成樹脂、あるいはその他の材質でも良い。反応射出成形は、比較的低圧での成形が可能であり、必ずしも高剛性の金型を用いる必要はない。

【0059】キャビティでの反応射出成形が終了し、成形体が固化した段階で型開きすることにより、本発明の成形体が得られる。

【0060】成形体

以上のような塊状重合により得られる本発明に係る成形体には、燐原子が好ましくは1～20重量%、窒素原子が好ましくは1～20重量%、これら燐原子および窒素原子の合計が好ましくは5～30重量%含有されており、UL94による耐炎性試験において、V0レベルをクリアできる極めて優れた難燃性を有する。

【0061】本発明に係る成形体の大きさや形状などは、特に限定されず、所望の大きさおよび形状にすることができる。

【0062】本発明に係る成形体の具体的用途も、特に限定されず、たとえば、CTスキャナーのリアカバーなどが例示される。

【0063】以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0064】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0065】実施例1～6

縦25cm×横25cm×厚み3mmの平板を、ノルボルネン系モノマーおよび難燃剤を含む反応原液の反応射出成形により成形した。反応原液の調製は以下に行った。すなわち、ジシクロペンタジエン（DCP）85重量%と、トリシクロペンタジエン15重量%とからなる混合モノマーを用い、このモノマー総量100重量部に対して、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体（クレイトン1170、シェル社製）を8重量部溶解させ、さらに混合モノマーに対しジエチルアルミニウムクロリド（DEAC）を80ミリモル/kg濃度と、n-プロパノールを80ミリモル/kg濃度、四塩化ケイ素を0.1重量部添加して均一に混合分散した

（A液）。一方、ジシクロペンタジエン（DCP）85重量%と、トリシクロペンタジエン15重量%とからなる混合モノマーを用い、このモノマー総量100重量部に対して、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体（クレイトン1170、シェル社製）を2重量部と、フェノール系酸化防止剤（イルガノックス101 *

表 1

実施例：全量に対する難燃剤成分添加量[wt%]（配合方法はB液に倍量添加した）

難燃剤成分	難燃剤中のP、N含有率		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
	Pwt%	Nwt%						
赤燐	85	0	3.0	3.0	—	5.0	5.0	5.0
ポリ燐酸メラミン	15	40	10.0	—	—	—	—	—
ポリ燐酸アンモニウム	32	15	—	13.0	20.0	—	—	—
燐酸グアニジン	20	39	—	—	—	20.0	—	—
燐酸メラミン	14	38	—	—	—	—	20.0	—
メラミンインシアヌレート	0	49	—	—	—	—	—	20.0
水酸化アルミニウム	0	0	10.0	10.0	—	—	—	—
樹脂成形品中へのP、N含有率[wt%]	P含有率		4.1	6.7	6.4	8.3	7.1	4.3
	N含有率		4.0	2.0	3.0	7.8	7.6	9.8
	P+N含有率		8.1	8.7	9.4	16.1	14.7	14.1
難燃性	酸素指数		29.0	28.5	28.0	30.0	29.5	28.5
	UL94規格		V0	V0	V0	V0	V0	V0

【0068】参考例1～4

難燃剤の添加量を表2に示すように変えた以外は、実施例1～6と同様にして、測定用試験板を得て、同様にして難燃性試験を行った。結果を表2に示すが、参考例1～4の何れも、UL94のV0の評価を満足せず、V1以下のV2未満であった。これにより、実施例1～6の難燃性における優位性が確認できた。

表 2

参考例：全量に対する難燃剤成分添加量[wt%]（配合方法はB液に倍量添加した）

難燃剤成分	難燃剤中のP、N含有率		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
	Pwt%	Nwt%					
赤燐	85	0	1.5	7.0	—	—	18.8
ポリ燐酸メラミン	15	40	5.0	—	—	—	—
ポリ燐酸アンモニウム	32	15	—	—	—	8.5	—
燐酸グアニジン	20	39	—	—	—	—	—
燐酸メラミン	14	38	—	—	—	—	—
メラミンインシアヌレート	0	49	—	—	12.0	—	32.7
水酸化アルミニウム	0	0	10.0	—	—	10.0	—
樹脂成形品中へのP、N含有率[wt%]	P含有率		2.0	6.0	0.0	2.7	16.0
	N含有率		2.0	0.0	5.9	1.3	16.0
	P+N含有率		4.0	6.0	5.9	4.0	32.0
難燃性	酸素指数		26.5	27.5	26.0	26.5	—
	UL94規格		V2未満	V2未満	V2未満	V2未満	—

【0071】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば

* 0、チバスペシャリティーケミカルズ社製）を2重量部溶解させ、さらに各種難燃剤を所定量（表1参照）と、トリ（トリデシル）アンモニウムモリブデートを20ミリモル/kg濃度添加して均一に混合分散した（B液）。このようにして調製されたA、B両反応原液を、2液衝突混合注入装置を用いて1：1の比率で混合し、キャビ型80℃、コア型40℃に加熱処理された金型のキャビティ内へ注入した。約3分経過後、金型より成形品（平板）を取り出して測定用試験板を得た。

【0066】得られた試験板を用いて、難燃性試験を行った。難燃性試験では、酸素指数測定（JIS-K7201、試験片A-1号法で測定）と、UL94による耐炎性測定（UL94規格、垂直法で測定）とを行った。結果を表1に示すが、実施例1～6の何れも、UL94のV0の評価を満足し、難燃性が極めて優れていることが確認できた。

【0067】

【表1】

※【0069】参考例5

難燃剤の添加量を、表2に示すように変えた以外は、実施例1～6と同様にして測定用試験板を得ようとしたが、添加量が多すぎて成形不良となった。

【0070】

【表2】

ば、ハロゲン含有難燃剤を用いなくとも優れた難燃性を付与し得るポリノルボルネン系樹脂からなる成形体を提

供できる。また、本発明によれば、重合活性や樹脂物性を低下させることなく、優れた難燃性を有するポリノル*

* ボルネン系樹脂からなる成形体を製造できる成形体の製造方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. '

識別記号

F I

テーマコード' (参考)

B 2 9 K 45:00

B 2 9 K 45:00

F ターム (参考) 4F071 AA21 AA41 AA69 AB05 AC12
AC15 AE07 AH19 BA02 BB01
BB12
4F206 AA12 AB04 AB05 AE01 JA01
JF02
4J002 BK001 CC18 CE001 DA056
DF037 DH056 EU187 EU197
EW016 EW066 EW146 EW156
FD010 FD070 FD130 FD132
FD136
4J032 CA25 CA34 CA38 CA43 CA45
CB01 CB04 CD02 CD03 CD04
CD09 CE06 CE17 CE18

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.